

## ⑫特許公報(B2)

昭55-36269

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>

C 23 F 3/04

識別記号

庁内整理番号

6793-4K

⑭公告 昭和55年(1980)9月19日

発明の数 1

Search work : not found  
04-12-02 (全6頁)

1

2

## ⑮銅および銅合金用化学研磨液

⑯特 願 昭50-98392

⑰出 願 昭50(1975)8月13日

→ 公 開 昭52-21222

⑱昭52(1977)2月17日

⑲発明者 丸島忠昌

秦野市千村162の1

⑲発明者 早川徹

神奈川県足柄上郡山北町岸2085

⑲発明者 後藤幸文

神奈川県足柄上郡山北町向原3204

⑲発明者 石井賢治

小田原市久野1634

⑲発明者 池谷至

神奈川県足柄上郡大井町金手1087

⑳出願人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

## ㉑引用文献

特 開 昭49-104840(JP,A)

## ㉒特許請求の範囲

1 界面活性剤を10~2000ppm添加したことを特徴とする過酸化水素、硫酸、リン酸および安定剤を含有する銅および銅合金用化学研磨液。  
発明の詳細な説明

本発明は、高い硫酸濃度領域でも極めて光沢ある表面の得られる改良された過酸化水素-硫酸系の銅および銅合金用化学研磨液に関する。

銅または銅合金を化学研磨することは電気部品、機械部品、装飾品、カメラ部品等の表面清浄化または光輝化等に使用されている。従来、これらの化学研磨には、硝酸を主体としたキリンズ液やクロム酸液等が使用されて来たが、これらの液は窒素酸化物等の人体に有害なガスや、排水処理上非常に困難を伴う六価クロムを排出させるので環境

衛生上好ましくない。

最近これらの化学研磨液の代わりに過酸化水素系の化学研磨液が利用されて来たが、これまでの方法はいつたん化学研磨液中で金属の表面に酸化皮膜を生成させ、次いで酸またはキレート剤等で酸化皮膜を溶解除去する二段処理方法であつた。この方法によれば光沢がある表面を得ることが出来るが、しかし次の様な欠点がある。

(1) 光沢を得るには酸化皮膜を生成させる必要があり、この酸化皮膜を生成させるための液の組成は硫酸化水素のモル比( $H_2SO_4/H_2O_2$ )が、0.3以下に限定されているため液の管理が難しい。

(2) 酸化皮膜の生成工程と皮膜溶解工程の二段の処理工程が必要である。

近時、これらの欠点を改良する方法として、硫酸、過酸化水素および少量のリン酸から成る化学研磨液にて銅または銅合金を処理する方法が提案されている。この方法によれば酸化皮膜を生成させることなく、良好な光沢ある表面が得られるが、しかし硫酸濃度が高くなるにつれて化学研磨後の表面光沢が著しく低下し、研磨効果がなくなるという欠点がある。

第1図は界面活性剤を含まない過酸化水素-硫酸-リン酸系の化学研磨液中の硫酸濃度と光沢度の増加量との関係を示したものであり、過酸化水素240g/l、リン酸1.5g/l、メチルアルコール60g/lおよび種々の濃度の硫酸を含む化学研磨液に、#400のエメリー研磨紙で研磨した黄銅板(BSP-1)を25℃で30秒間浸漬した後、水洗し、光沢度を測定した場合の硫酸濃度と光沢度の増加量との関係を示したものである。光沢度の測定はJIS Z-8741に準じて20度鏡面光沢を村上色彩技術研究所製GM-100光沢計で測定し、光沢度の増加量は浸漬前と浸漬後との光沢度の差より求めた。

第1図より判明する様に硫酸濃度の増加により

3

光沢度の増加量が大きく低下している。このため良好なる光沢を得るためには硫酸濃度は一般に約6%以下に制限される。この様に良好な光沢表面を得るための硫酸濃度が限定されると、化学研摩液中の硫酸濃度を厳密に管理する必要が生じ、従って管理が難しくなつて、作業性の低下を来す等の欠点をもたらす。

本発明者らはこのような従来の過酸化水素-硫酸-リン酸系の化学研摩液の欠点を克服するために鋭意研究を続けた結果、界面活性剤の添加により高い硫酸濃度領域でも極めて光沢ある表面が得られることを見出して本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、界面活性剤を10~2000 ppm 添加したことを特徴とする過酸化水素、硫酸、リン酸および安定剤を含有する銅および銅合金用化学研摩液である。

本発明によれば硫酸濃度が6%以上の高い硫酸濃度領域でも極めて光沢ある表面が得られ、その結果次のような種々の利点をもたらされる。

- (1) 硫酸濃度の範囲が広がるので、液管理が容易となる。
- (2) 硫酸濃度を高めて溶解速度を増大させることにより、処理時間を短縮できる。
- (3) 硫酸濃度を高めて溶解力を増大させることにより、従来低い硫酸濃度では除去できなかったスケールをも除去できると同時に光沢化も可能になる。

本発明の界面活性剤とはアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤であり、通常セツケンや種々の合成洗淨剤として知られた化合物類であり、たとえば、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ホルマリン縮合のナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルホスフェート塩およびポリオキシエチレンスルホエート塩などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩およびポリオキシエチレンアルキルアミンなどのカチオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシブ

4

ロピレンエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪酸ポリオキシエチレンアミドおよび脂肪酸エタノールアミドなどの非イオン界面活性剤、ならびにアルキルベタインなどの両性界面活性剤が好適に用いられる。本発明化学研摩液にはこれらの界面活性剤の1種または2種以上を一般的には1 ppm 以上、好ましくは10~2000 ppm、特に好ましくは20~1000 ppm を含有せしめることによつて優れた効果を発揮させることが可能である。本発明研摩液中の界面活性剤の濃度が10 ppm 未満では界面活性剤の光沢化効果が低く、また2000 ppm を超えても光沢化の効果の増加はみられない。

本発明化学研摩液中の硫酸の濃度は一般的には5~300 g/l、好ましくは60~200 g/lである。リン酸の濃度は一般的には0.01~15 g/l、好ましくは0.1~10 g/lである。また過酸化水素の濃度は一般的には3.4~400 g/l、好ましくは34~340 g/lである。

なお本発明化学研摩液に過酸化水素の安定剤としてアルコール類を1~300 g/l 含ませることが可能である。また本発明化学研摩液を使用する際の液の温度は一般的には50℃以下であり、好ましくは30℃以下である。50℃を超える場合には過酸化水素の分解量が多くなるので好ましくない。

本発明を更に以下の実施例によつて説明するが、本発明はこれによつて制限されるものではない。

#### 30 実施例 1

過酸化水素240 g/l、硫酸110 g/l、リン酸1.5 g/l およびメチルアルコール60 g/l を含有する水溶液に種々の界面活性剤を所定量加えて化学研摩液を得た。液温を25℃に保ち、#400のエメリー研摩紙にて研摩した黄銅板(BSP-1)を15秒間浸漬し、これを水洗して光沢度を測定し、浸漬前と浸漬後の光沢度を比較した。結果を第1表に示した。

比較例として、界面活性剤を添加しない場合の光沢度を示した。

第 1 表

界 面 活 性 剤	濃 度 ( ppm )	光 沢 度		
		浸漬前	浸漬後	光沢度増加
ブチルナフタレンスルホン酸ソーダ	100	56	351	295
"	300	51	398	347
特殊ノニオン型オクチルホスフェート 注)	500	41	359	318
ジオクチルスルホコハク酸	100	47	398	351
"	300	45	485	440
"	750	55	687	632
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	100	50	297	247
"	300	52	492	440
"	1000	49	525	476
ポリオキシエチレンセチルエーテル	600	48	328	280
ラウリルアミンアセテート	500	52	390	338
ソルビタンモノステアレート	500	44	365	321
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	500	47	488	441
ポリオキシエチレンステアリルアミン	30	40	360	320
"	100	45	680	635
"	500	56	428	372
"	1000	48	327	279
ポリオキシエチレンラウリンアミド	500	48	352	304
ラウリン酸ジエタノールアミド	500	46	398	352
ラウリルベタイン	500	48	371	323
無 添 加	—	54	197	143

注) 花王石鹼株式会社製、商品名ベレックスRP

## 実施例 2

過酸化水素188g/l、硫酸96g/l、リン酸2.0g/lおよびエチルアルコール50g/lを含有する水溶液に界面活性剤を所定量加えて化学研磨液を得た。液温を25℃に保ち、#400

35のエメリー研磨紙を研磨した黄銅板(BSP-1)を30秒間浸漬し、これを水洗して光沢度を測定し、浸漬前と浸漬後の光沢度を比較した。結果を第2表に示した。

第 2 表

界 面 活 性 剤	濃 度 ( ppm )	光 沢 度		
		浸漬前	浸漬後	光沢度増加
ブチルナフタレンスルホン酸ソーダ	500	46	315	269
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	500	52	390	338
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	500	41	392	351
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	500	54	310	256
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	500	48	304	256
ポリオキシエチレンラウリンアミド	500	47	330	283
ポリオキシエチレンステアシルアミン	50	50	345	295
ポリオキシエチレンオレイエーテル	100	51	404	353
ポリオキシエチレンステアシルアミン	100			
無 添 加	—	56	250	194

## 実施例 3

\* 400のエメリー研摩紙で研摩した黄銅板

過酸化水素243g/l、硫酸129g/l、20(BSP-1)を30秒間浸漬した。これを水洗リン酸1.5g/lおよびエチレングリコール60g/lを含有する水溶液に界面活性剤を所定量加えて化学研摩液を得た。液温を25℃に保ち、##

し光沢度を測定し、浸漬前と浸漬後との光沢度を比較した。結果を第3表に示した。

第 3 表

界 面 活 性 剤	濃 度 ( ppm )	光 沢 度		
		浸漬前	浸漬後	光沢度増加
ブチルナフタレンスルホン酸ソーダ	500	48	583	535
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	200	51	588	537
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	500	56	501	445
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル	500	43	803	760
ラウリルアミンアセテート	170	47	483	436
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	500	45	565	520
ポリオキシエチレンラウリンアミド	500	47	497	450
ポリオキシエチレンステアシルアミン	340	50	711	661
特殊ノニオン型オクチルホスフェート	50	42	654	612
ポリオキシエチレンステアシルアミン	200			
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	300	59	548	489
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	300			

界面活性剤	濃度 (ppm)	光 沢 度		
		浸漬前	浸漬後	光沢度増加
ラウリルベタイン	150	40	495	455
ポリオキシエチレンステアリルアミン	500			
ラウリルベタイン	250	48	442	394
無 添 加	—	51	120	69

## 実施例 4

過酸化水素242g/l、硫酸197g/l、  
リン酸1.5g/lおよびメタノール60g/lを  
含有する水溶液に界面活性剤を所定量加えて化学  
研磨液を得た。液温を25℃に保ち、#400の

10\*エメリー研磨紙で研磨した黄銅板(BSP-1)を  
15秒間浸漬した。これを水洗し光沢度を測定し  
浸漬前と浸漬後との光沢度を比較した。結果を第  
4表に示した。

第 4 表

界面活性剤	濃度 (ppm)	光 沢 度		
		浸漬前	浸漬後	光沢度増加
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	500	52	293	241
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	500	49	381	332
ポリオキシエチレンステアリルアミン	500	45	250	205
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	250	52	300	248
ポリオキシエチレンステアリルアミン	250			
ポリオキシエチレンラウリンアミド	300	42	316	274
ポリオキシエチレンラウリンアミド	100	54	340	286
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	200			
無 添 加	—	57	53	— 4

## 実施例 5

過酸化水素230g/l、硫酸115g/l、  
リン酸2.0g/lおよびプロピレングリコール  
50g/lを含有する水溶液にポリオキシエチレ  
ンステアリルアミンを300ppm添加して化学  
研磨液を得た。液温を25℃に保ち、30秒間純  
銅王着端子を浸漬処理した後、水洗したところ、  
むらのない均一な光輝面が得られた。

比較例として、界面活性剤を添加しないで処理  
したところ、肌荒れやむらのある不均一な表面と  
なった。

## 比較例 1

界面活性剤にかえて種々のアミン類を用いた以

外は実施例1と同様とした結果を第5表に示した。

第 5 表

アミン	濃度 ppm	光 沢 度		
		浸漬前	浸漬後	光沢度増加
トリブチルアミン	500	51	151	100
トリノルマルオク チルアミン	500	42	192	150
ベンゾトリアゾール	500	45	172	127
イミダゾール	500	40	182	142
〃	1500	47	167	120
無 添 加	—	54	197	143

## 図面の簡単な説明

第1図は界面活性剤を含まない過酸化水素-硫

酸-リン酸系の化学研摩液中の硫酸の濃度と光沢度の増加量との関係を示したものである。

第1図

